Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe nebst einem Anhange: Ueber die angeblichen Isomerieen bei cyclischen Oxalsäureestern.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von
HANS ANTON WOLFF
aus Frankfurt a. M.

Tag der Promotion: 6. Oktober 1931
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1931

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 48, Friedrichstr. 231.

516

Referenten: Dr. E. Bergmann
Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Moderne physikalische Messungen, insbesondere die Bestimmungen von Dipolmomenten organischer Moleküle haben mit Sicherheit folgende Tatsache ergeben: Während das Methan wirklich die Struktur eines regulären Tetraeders besitzt, ist bei substituierten Methanen von einer Konstanz des Valenzwinkels nicht mehr die Rede. Beispielsweise findet bei Methylenchlorid oder Chloroform eine Spreizung der C-Cl-Bindungen statt[1]). Die Folgerung lag nahe, daß das Triphenylmethan, das die organische Chemie von jeher aus den mannigfaltigsten Gründen interessiert hat, kein reguläres Tetraeder mehr besitzt, und es war die Möglichkeit gegeben, daß in der Reihe des Triphenylmethans neuartige Stereoisomerie-Erscheinungen auftreten. In der Tat gibt es in der Literatur eine nicht kleine Anzahl von Fällen, in denen „überzählige Isomere" von Triphenylmethanderivaten beschrieben worden sind, d. h. bei denen bisher ungeklärte Isomerieen vorliegen oder wenigstens vorzuliegen scheinen. Beispielsweise ist von Herzig[2]) festgestellt worden, daß es zwei isomere Tri-p-acetoxy-triphenylcarbinole gibt, die sich ineinander umwandeln lassen. Von Schmidlin und Massini[3]) ist die bisher nicht widerlegte Behauptung aufgestellt worden, daß von Tri-α-naphtylcarbinol zwei isomere Formen existieren. Tschitschibabin[4]) berichtete vor kurzer Zeit, daß er zwei verschiedene Diphenyl-α-pyridylcarbinole in Händen gehabt habe; jedoch gelang es ihm nicht, die Darstellung des einen Körpers zu reproduzieren. Endlich erhielt Fosse[5]) zwei isomere β,β,β-Triphenylpropionsäurenitrile, und von Weitz und Ost[6]) wurde eine Verbindung dargestellt, die als Isomeres des schon bekannten Diphenyl-p-anisylcarbinols aufgefaßt wurde.

Ich begann mit dem Studium der beiden letztgenannten Objekte. Meine in den Kapiteln I und II niedergelegten Ergebnisse über den Fall der beiden β,β,β-Triphenylpropionsäurenitrile und Diphenyl-p-anisylcarbinole lassen sich dahin zusammenfassen, daß Paare von

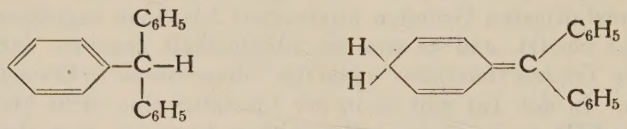
---

[1]) Vgl. insbes. E. Bergmann, L. Engel und St. Sándor, Ztschr. physik. Ch. (B) **10.** 106 (1930).
[2]) Herzig und Smoluchowski, M. **15.** 73 (1894); Herzig, M. **17.** 191 (1896).
[3]) J. Schmidlin und P. Massini, B. **42.** 2392 (1909).
[4]) Tschitschibabin und Benevolenskaja, B., **61.** 550 (1928).
[5]) Fosse, C. R. **145,** 192 (1907).
[6]) Diss. Ost (Halle 1927).

Stereoisomeren hier nicht vorliegen. Die Untersuchungen der beiden Fälle nötigten mich zu eingehenden experimentellen Studien, die mich von der Untersuchung der anderen Fälle abhielten. Ich konnte um so mehr auf letztere verzichten[7]), als die Methode der Dipol-Messungen gestattete, alle notwendigen Aussagen über die geometrische Konfiguration des Triphenylmethans und seiner Derivate zu machen.

Im dritten Kapitel werden diese Bestimmungen an geeigneten Vertretern der Triphenyl- und Diphenylmethanreihe eingehend diskutiert.

Die Versuche des vierten Kapitels dienen der Untersuchung einer weiteren Frage, die gleichfalls mit der Struktur des Triphenylmethans eng verknüpft ist. Es handelt sich um das Problem, ob Triphenylmethan in einer tautomeren Form reagieren kann, entsprechend folgendem Schema:



wie bekanntlich wiederholt, insbesondere von Schmidlin[8]) behauptet worden ist. Auf Grund meiner Untersuchungen bin ich zu dem Ergebnis gekommen, daß Isomerieen dieser Art zwar prinzipiell möglich sind, aber wohl nur unter extremen Bedingungen auftreten. Beim Triphenylmethan ist die chinolide Form sehr wenig begünstigt. Sie tritt dagegen leichter beim Toluol und seinen Derivaten auf.

Kapitel I.

Ueber die beiden β,β,β-Triphenylpropionitrile von Fosse.

Bei der Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Cyanessigsäure bei erhöhter Temperatur entstehen nach Fosse[9]) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd nach der Bruttogleichung:

$$(C_6H_5)_3C \cdot OH + CH_2(CN) \cdot COOH = C_{21}H_{17}N + H_2O + CO_2$$

zwei isomere Verbindungen (Schmp. 140° und 211°), denen beiden die Formel des zu erwartenden β,β,β-Triphenylpropionsäurenitrils

$$(C_6H_5)_3C \cdot CH_2CN \quad (I)$$

---

[7]) Die Versuche von Tschitschibabin bezüglich der beiden Diphenyl-α-pyridylcarbinole habe ich unter mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen wiederholt. Ich konnte jedoch auch stets nur das eine der Carbinole vom Schmp. 234° erhalten. Das von dem genannten Autor früher beschriebene Isomere habe ich aus den Reaktionsgemischen nie isolieren können.

[8]) Vgl. Schmidlin: Das Triphenylmethyl, Stuttgart 1914.

[9]) C. r. 145. 196 (1907).

zugeschrieben wird[10]). Da hier ein ganz neuartiger Fall von Stereoisomerie vorläge, schien mir eine experimentelle Aufklärung sehr wünschenswert.

Ich habe zunächst eine eindeutige Synthese von β,β,β-Triphenylpropionitril (I) ausgeführt, indem ich von der heute leicht zugänglichen β,β,β-Triphenylpropionsäure ausging und sie über ihr Chlorid und Amid in ihr Nitril verwandelte. Das erhaltene wohlkristallisierte Produkt schmolz bei 140° und war identisch mit dem gleichschmelzenden, aus Triphenylcarbinol und Cyan-essigsäure erhältlichen Produkt, für welches somit der Konstitutionsbeweis erbracht ist.

Den besten Angriffspunkt für die Konstitutionsermittlung der isomeren Substanz (vom Schmp. 211°) bot die — schon von Fosse beobachtete — Tatsache, daß die fragliche Verbindung beim anhaltenden Kochen mit verd. Schwefelsäure statt der zu erwartenden Triphenylpropionsäure Triphenylcarbinol liefert. Meine quantitative Verfolgung dieses charakteristischen Vorgangs ergab, daß der Körper vom Schmp. 211° unter der Einwirkung von Schwefelsäure zu Triphenylcarbinol, Ammoniak und Essigsäure im molekularen Verhältnis 1 : 1 : 1 aufgespalten wird. Es ergab sich, daß das schon bekannte[10a]) Acet-triphenylmethylamid $CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot C(C_6H_5)_3$ vorlag, das also gar kein Isomeres des Triphenylpropionitrils (I) darstellt, sondern nur durch sekundäre Wasserablagerung an primär gebildetes Keten-triphenyl-methylimin

$$CH_2 : C : N \cdot C(C_6H_5)_3 \quad (II)$$

entstanden sein kann.

Die Bildung dieses Keten-imins erklärt sich in einfacher Weise folgendermaßen: Es ist fraglos, daß die aliphatischen Säurenitrile in tautomeren Formen

$$R \cdot CH_2 \cdot CN \rightleftharpoons RCH : C : NH$$

reagieren können. Es leiten sich z. B. die Natriumverbindungen solcher Nitrile zweifellos von der Keten-imin-Form ab[11]). Bei der Einwirkung von Triphenylcarbinol kann Cyanessigsäure gleichzeitig in der Nitrilform

$$HOOC \cdot (NC) \cdot CH_2 + HO \cdot C \cdot (C_6H_5)_3 \rightarrow HOOC \cdot (NC) \cdot CH \cdot C(C_6H_5)_3$$
[A]

[10]) Am Schluß seiner — auch in den experimentellen Angaben sehr kargen — Arbeit deutet Fosse kurz die Möglichkeit an, daß das eine Isomere seine Entstehung einer „tautomérisation triphénylméthanique" verdanke, daß ihm also die Formel $p\text{-}NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ zukomme. Diese Formulierung wird jedoch den Eigenschaften keines der beiden Isomeren gerecht.

[10a]) Vgl. Hemilian und Silberstein, B. **17**, 744 (1884).

[11]) Vgl. Schlenk und Bergmann, A. **463**, 38 (1928).

und in der Keten-imin-Form

$$HOOC \cdot CH : C : NH + HO \cdot C : (C_6H_5)_3 \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow HOOC \cdot CH : C : N \cdot C\,(C_6H_5)_3 \quad [B]$$

reagieren[12]).

Daß diese Auffassung über die Bildung der Verbindung vom Schmp. 211° den Tatsachen entspricht, geht aus Arbeiten von Staudinger und J. Meyer[13]) hervor. Die genannten Autoren haben nämlich beim Studium der von ihnen entdeckten Körperklasse der Keten-imine festgestellt, daß diese Verbindungen — wie die Ketene selbst — bei der Einwirkung verd. Säuren zuerst Wasser anlagern, worauf Verseifung des gebildeten substituierten Säureamids in Säure und Amin erfolgt. Das Essigsäure-triphenyl-methyl-amid wird entsprechend in Essigsäure und Triphenyl-methyl-amin zerlegt. Vom letzteren ist schon lange bekannt[14]), daß es von Mineralsäuren sofort in Triphenylcarbinol und Ammoniak zerlegt wird. Der maßgebende Reaktionsverlauf ist somit:

$$CH_2 : C : N \cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow CH_3CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow$$
$$CH_3\,COOH + H_2N \cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow NH_3 + HOC\,(C_6H_5)_3$$

Es schien mir nicht uninteressant, eine Synthese des Ketentriphenylmethyl-imins (II) zu versuchen. In Anlehnung an Staudinger und J. Meyer[15]) gedachte ich, Triphenylphosphin und Triphenylmethyl-azid zu kombinieren, durch Stickstoffabspaltung aus dem erhaltenen Produkt (III) zum Triphenyl-phosphin-triphenylmethyl-imin zu gelangen und letzteres mit Keten zu Ketentriphenyl-methyl-imin (und Triphenyl-phosphin-oxyd) umzusetzen.

$$(C_6H_5)_3P + N_3 \cdot C\,(C_6H_5)_3 \longrightarrow \text{III. } (C_6H_5)_3PN_3 \cdot C\,(C_6H_5)_3$$
$$\xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_3P : N \cdot C\,(C_6H_5)_3 + O : C : CH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3PO$$
$$+ \text{ II. } CH_2 : C : N \cdot C\,(C_6H_5)_3$$

Die Kombination des Triphenyl-phosphin mit Triphenyl-methyl-azid gelang ohne Schwierigkeiten. Weiterhin aber erwies sich der versuchte Weg ungangbar, da ich bei der Stickstoffabspaltung statt

---

[12]) Man erhält tatsächlich auch aus Cyanessigsäure und Triphenylcarbinol mitunter die von Fosse ohne nähere Angaben beschriebenen Säuren A u. B. (Zers.-Pkt. 155° u. 175°), die aber schon bei geringer Temperatursteigerung in die oben behandelten Verbindungen (I und II) übergehen. Da die Gewinnung der Säuren sehr vom Zufall abhängt und sie wenig handliche Substanzen darstellen, habe ich mich auf die Untersuchung ihrer Decarboxylierungs-Produkte (I und II) beschränkt.

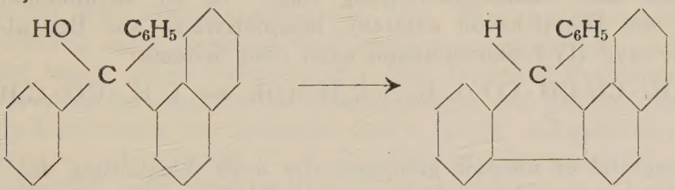
[13]) Helv. Chim. Acta **2**. 655 (1919).

[14]) Wieland, B. **42**. 3022 (1909).

[15]) Im Versuchsteil ist für die Darstellung dieser Verbindung eine einfachere Methode angegeben (Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Natriumazid), als die von Wieland, B. **42**. 3026 (1909), die in der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triphenylmethyl-hydrazin besteht.

eines definierten Produktes nur schwarzes Harz erhielt, aus dem mit Essigester nur wenig kristallisierte Substanz vom ungefähren Schmp. 140° herausgearbeitet werden konnte. Immerhin sind meine diesbezüglichen Versuche nicht ganz fruchtlos gewesen, weil ich im Kondensationsprodukt (III) ein wesentlich stabileres Gebilde in die Hände bekam, als es die von Staudinger erhaltenen Kuppelungsprodukte von Aziden und Phosphinen waren. Ich konnte demzufolge mit der Verbindung eine Molekulargewichtsbestimmung ausführen. Diese ergab, daß die beiden Komponenten in Lösung völlig getrennt vorhanden sind, also eine Nebenvalenz-Verbindung vorliegt. Da die Substanzen von Staudinger zweifellos dieselbe Natur haben wie die meinige, sind sie auch als Nebenvalenz-Verbindungen zu deuten und nicht im Sinne der Staudingerschen Formulierung $(C_6H_5)_3P : N \cdot N : N \cdot R$.

In Analogie mit dem Triphenylcarbinol suchte ich auch Diphenyl-α-naphtyl-carbinol mit Cyanessigsäure zu kondensieren. Hier nahm indessen die Reaktion einen völlig anderen Verlauf. Es trat intramolekulare Wasserabspaltung und Bildung von 9-Phenyl-1.2-benzofluoren[16]) ein.



Kapitel II.

Ueber die beiden Diphenyl-p-anisylcarbinole und über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Ketoxido-Verbindungen.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenonoxyd (IV) erhielten Weitz und Ost[6]) als Reaktionsprodukt Triphenylcarbinol. Bei der Einwirkung auf das analog gebaute Benzal-p-methoxy-acetophenonoxyd (V) entstand eine Substanz, die die genannten Forscher auf Grund ihrer Analysenergebnisse als Diphenyl-p-anisyl-carbinol ansprachen.

IV. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$
O

V. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
O

VI. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$
O

---

[16]) Vgl. Ullmann und Mouraview-Winigradoff B. 38. 2213 (1906). Clar B. 63. 512. (1930).

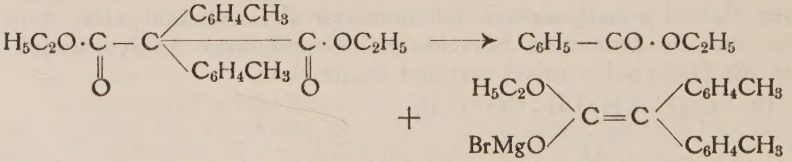
Die Entstehung letzterer Verbindung wäre das genaue Analogon zu der Entstehung von Triphenylcarbinol bei der zuerst erwähnten Umsetzung; jedoch wich das erhaltene Produkt in seinem Schmelzpunkt (131—132°) und seiner braunroten Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure durchaus von dem bekannten Diphenylanisylcarbinol ab, das bei 84° schmilzt und von H_2SO_4 kirschrot gefärbt wird.

Die Verfolgung dieser nach Reaktionsverlauf und Reaktionsergebnis gleich bemerkenswerten Umsetzung verlief folgendermaßen:

Nachdem ich den Befund am Benzal-acetophenon-oxyd bestätigt hatte, beantwortete ich zunächst die Frage, aus welcher C_6H_5C-Gruppe, der am Oxydring oder der Benzoyl-Gruppe, Triphenylcarbinol entstanden war. Zu diesem Zwecke untersuchte ich das p-Anisyliden-acetophenonoxyd (VI). Die Bildung von Triphenylcarbinol bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid bewies, daß die zweite angegebene Möglichkeit zutraf, daß also die Aroyl-Gruppe in Form von Triphenylcarbinol im Reaktionsprodukt auftritt. Anderenfalls hätte nämlich Diphenyl-p-anisyl-carbinol entstehen müssen. Es findet also unter den milden Bedingungen einer Grignard-Reaktion eine Molekülzerreißung statt. Es ist anzunehmen, daß primär ein Diaryl-keton entsteht, beispielsweise aus Benzal-acetophenon-oxyd (IV.) Benzophenon nach dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CH\text{-}CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Allerdings ist es niemals gelungen, die nach Abspaltung des Aroyls übrig bleibende zweite Hälfte des Moleküls zu fassen. Eine ganz analoge Spaltung erfolgt nach Schlenk und Mirau[17]) bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Ditolyl-malonester; sie führt zu Triphenylcarbinol und Ditolyl-essigester. Diese Reaktion kann wohl nur so gedeutet werden, daß das Molekül des Malonesterderivates unter Bildung von Benzoesäureester und dem Brommagnesyl-enolat des Ditolyl-essigesters zerrissen wird:



Letzteres ist gegen weitere Einwirkung der Grignard-Verbindung resistent. Benzoesäureester reagiert weiter und bildet Triphenylcarbinol.

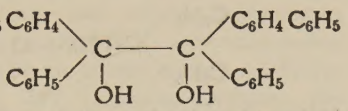
Daß tatsächlich aus den Ketoxido-Verbindungen primär ein Diaryl-keton entsteht, beweisen die Beobachtungen, die ich am Oxyd des Benzal-p-phenylacetophenons (VII) machte. Hier lieferte nämlich

[17]) Diss. Berlin 1925.

die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid ein Pinakon (VIII) des Phenyl-biphenyl-ketons.

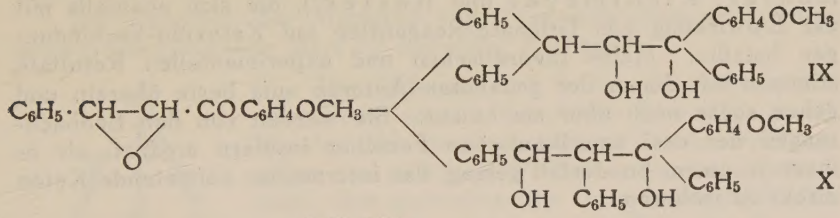
VII $C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$,

VIII



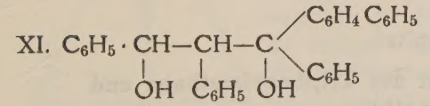
Seine Entstehung ist im Sinne der bekannten Arbeiten von Gomberg[18]) über Ketonreduktion mittels aktivem Magnesium so zu deuten, daß das primär nach dem oben beschriebenen Schema gebildete Phenyl-biphenyl-keton durch geringe Mengen in der Grignard-Lösung vorhandenen und natürlich sehr aktiven Magnesiums dimolekular reduziert wird.

Es war angesichts dieser Resultate überraschend, daß die von Weitz und Ost beschriebene Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzal-p-methoxy-acetophenon-oxyd (V) keineswegs im Sinne der bisherigen Ausführungen zum Diphenyl-anisyl-carbinol führte. Hier findet vielmehr die eigentlich normale Reaktion statt. Sowohl die Keto-Gruppe addiert 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid unter Bildung einer tertiären Carbinol-Gruppierung, als auch der Oxydring lagert unter Aufspaltung 1 Mol. Grignard-Verbindung an. Nach Ausweis der analytischen Bestimmungen hat nämlich die entstehende Verbindung die Summenformel $C_{28}H_{26}O_3$ und nicht die eines Diphenyl-p-anisyl-carbinols ($C_{20}H_{18}O_2$). Für eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_3$ sind prinzipiell zwei Strukturmöglichkeiten gegeben.



IX

X



XI.

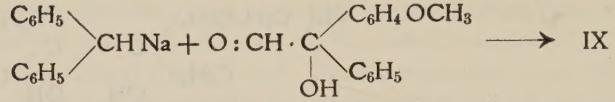
In Analogie zu dem bekannten Verlauf der Umsetzung von substituierten Aethylenoxyden mit Grignardschen Verbindungen nehme ich an, daß Formel (X) den Tatsachen entspricht.

In ganz ähnlicher Weise erhielt ich auch im Fall des schon erwähnten Oxyds des Benzal-p-phenyl-acetophenon (neben dem Pina-

[18]) Gomberg und Bachmann, Am. Soc. 49 236 (1927). Bachmann und Shankland, Am. Soc. 51 306 (1929). Gomberg und Bailar, Am. Soc. 51. 2229 (1929). Vgl. Bergmann und Schuchardt, A. 488, 225 (1931).

kon des Phenyl-biphenyl-ketons (VIII)) eine Verbindung der Formel $C_{33}H_{28}O_2$. Es ist anzunehmen, daß ihr Formel (XI) zukommt.

Ich habe versucht, die Verbindung (IX) aus Phenyl-p-anisyl-glykoladehyd und Diphenyl-methyl-natrium zu synthetisieren:



Ueber die diesbezüglichen Untersuchungen berichte ich im experimentellen Teil dieses Kapitels. Die Synthese verlief nicht in der erwünschten Weise, da die beabsichtigte Umsetzung zu einer Verbindung der Formel $C_{27}H_{22}O$ führte, deren Strukturaufklärung ich nicht unternommen habe.

Was die Konstitution der im vorliegenden Kapitel als Versuchsobjekte angewandten Stoffe anbelangt, so folgt sie eindeutig aus der Synthese. Ich habe entweder Aldehyde (Benzaldehyd und Anisaldehyd) und Acetophenon kondensiert oder aber nach der Methode von Friedl-Crafts Zimmtsäurechlorid mit aromatischen Kernen (Anisol, Biphenyl) verknüpft. Die so entstandenen Chalkone habe ich dann in bekannter Weise durch Behandlung mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd in die Ketoxido-Verbindungen verwandelt. Ich möchte noch hinzufügen, daß von der Verbindung (VII), dem Oxyd des Benzal-p-phenylacetophenons, die beiden möglichen cis-trans-Isomeren gefaßt werden konnten, was bei solchen Ketoxido-Verbindungen bisher niemals gelungen ist.

Nach Abschluß meiner Versuche erschien eine Arbeit von E. P. Kohler, Richtmeyer und Hester[19]), die sich ebenfalls mit der Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf Ketoxido-Verbindungen befaßte. Meine theoretischen und experimentellen Resultate stimmen mit denen der genannten Autoren aufs beste überein und gehen sogar noch über sie hinaus. Sie werden von den Beobachtungen der drei amerikanischen Forscher insofern ergänzt, als es ihnen in einem Sonderfall gelang, das intermediär auftretende Keton direkt zu isolieren.

III. Kapitel.

Dipol-Messungen an Derivaten des Triphenylmethans und Diphenylmethans.

Die Möglichkeit, Dipol-Messungen zu Konfigurationsbestimmungen zu verwenden, gründet sich auf die theoretisch und experimentell gleich gut gestützte Tatsache, daß man in einem organischen Molekül jeder Bindung zusammen mit den an ihren Enden sitzenden Atomen oder Atom-Gruppen ein charakteristisches Moment zuordnen kann, d. h. eine nach Absolutwert und Richtung definierte

[19]) Kohler, Richtmeyer und Hester, Am. Soc. 53, 205 (1931).

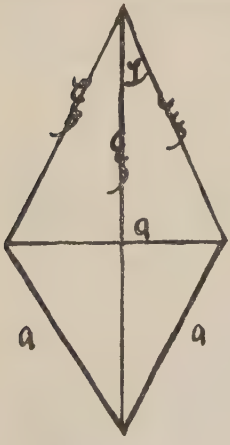
Größe, und daß man durch vektorielle Addition dieser spezifischen Bindungsmomente, d. h. daß man durch ihre Zusammensetzung unter den durch das Modell gegebenen Winkeln ein theoretisches Dipolmoment des Gesamtmoleküls berechnen kann. Umgekehrt läßt sich natürlich, wenigstens in einfachen Fällen, aus einem gefundenen Dipolmoment ein Rückschluß auf die im Molekül vorkommenden Winkel ziehen. Um die auf solchem Wege an einem einzelnen Molekül, etwa an einem einzelnen Derivat des Triphenylmethans, gefundenen Ergebnisse verallgemeinern zu können, muß ein zweiter gleichfalls theoretisch und experimentell gleich gut fundierter Satz zu Hilfe genommen werden, der nämlich, daß Eintritt von p-Substituenten in einen Benzolkern die Winkel im Molekül unangetastet läßt.

Bevor ich die Ergebnisse der zu meinem Thema vorliegenden Messungen diskutiere, möchte ich die gefundenen Zahlenwerte zusammenstellen.

Verbindung	Lösungsmittel	Dipolmoment $\times 10^{18}$
Triphenylmethan	Schwefelkohlenstoff	0,62
Tri-p-nitrotriphenylmethan	Dioxan	3,23
Triphenylchlormethan*)	Benzol	1,93
p-Chlortriphenylmethan	Benzol	2,89
Benzophenonchlorid	Benzol	2,39
Di-p-chlorbenzophenonchlorid	Benzol	0,48

*) Von Smyth und Dornte[20]) ist in einer ganz kürzlich publizierten Arbeit dasselbe Dipolmoment zu 1,95 bestimmt worden.

Der Vergleich der Momente von Triphenylmethan und Tri-p-nitro-triphenylmethan führt zu folgender Rechnung:



Die Differenz der beiden Momente (2,61) charakterisiert die dreiseitige Pyramide, in der die den Nitrogruppen entsprechenden Vektoren unter den richtigen Winkeln φ zusammengesetzt sind. Aus geometrischen Gründen muß die Resultante in die Richtung der Höhe der Pyramide fallen. Ihr absoluter Betrag ist gleich dem dreifachen der Projektion der Nitrogruppen-Vektoren auf diese Höhe.

Bezeichnen wir mit a die Seite des gleichseitigen Basis-Dreiecks unserer Pyramide und mit ξ den charakteristischen Vektor (4,08) der Nitrogruppe, so ist:

$$2{,}61 = 3\sqrt{4{,}08^2 - \frac{a^2}{2}}$$

[20]) Smyth und Dornte Am. Soc. 53. 545 (1931).

Da der Quotient $\frac{a}{2\xi} = \sin\frac{\varphi}{2}$ ist, folgt: $\sin\frac{\varphi}{2} = \frac{3}{4} - \frac{1}{2}\left(\frac{2{,}61}{4{,}08}\right)^2$.

Daraus ergibt sich: $\varphi = 116°$.

Der Winkel zwischen je zwei $C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$-Bindungen im Tri-p-nitrotriphenylmethan und damit auch der Winkel zwischen je zwei $C \cdot C_6H_5$-Bindungen im Triphenylmethan ist also größer als der Tetraederwinkel (er beträgt 116° anstatt 109° 28'). Es findet beim Uebergang von Methan zu Triphenylmethan eine merkliche Spreizung des Moleküls statt, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese Spreizung innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Valenzaufweitung im Chloroform ist, also einem gleichfalls trisubstituierten Methan. Das bedeutet, daß die „Raumbeanspruchung" eines Chloratoms und einer Phenylgruppe etwa gleich ist, ein Resultat, zu dem E. Bergmann und L. Engel[21]) schon in zahlreichen Fällen gekommen sind.

Dieses Ergebnis läßt voraussehen, daß im p-Chlor-triphenylchlormethan und damit im Triphenylchlormethan wieder der Tetraederwinkel als Valenzwinkel auftritt, weil sich die Spreizungseffekte gegenseitig kompensieren. In der Tat, wenn wir ähnlich wie im oben durchgerechneten Falle p-Chlor-triphenyl-chlormethan und Triphenylchlormethan vergleichen, so ergibt sich:

Das Moment 2,09 des p-Chlor-triphenyl-chlormethans ist zu deuten als die Resultante aus dem Moment des Triphenylchlormethans (1,93) und dem Moment des Chlors (1,56), wenn man die beiden Momente unter dem Winkel φ zusammensetzt, der uns interessiert. Die Berechtigung zu diesem Verfahren ergibt sich daraus, daß aus geometrischen Gründen das Moment des Triphenylchlormethans in die Richtung der C-Cl-Bindung fällt.

Wie aus der Figur ersichtlich, ergibt der Cosinussatz

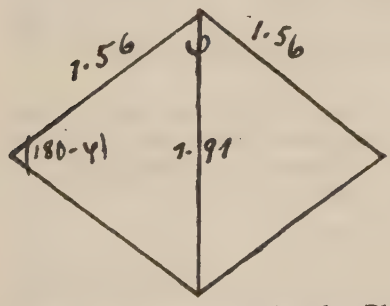
$$2{,}09^2 = 1{,}56^2 + 1{,}93^2 - 2 \cdot 1{,}56 \cdot 1{,}93 \cdot \cos(180 - \varphi)$$
$$= 1{,}56^2 + 1{,}93^2 + 3{,}12 \cdot 1{,}93 \cdot \cos\varphi$$
$$\cos\varphi = 2{,}09^2 - \frac{1{,}56^2 + 1{,}93^2}{3{,}12 \cdot 1{,}93}$$
$$\varphi = 109°$$

Entspricht somit auch in diesem Falle das Ergebnis durchaus den Erwartungen, so bedarf doch eine Tatsache noch einer eingehenden kritischen Besprechung. Normalerweise sollte das Moment des Triphenylchlormethans $1{,}56 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einheiten betragen, und es ist zunächst außerordentlich überraschend, daß es einen so weit außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Wert besitzt. Ich möchte mir versagen, ein abschließendes Urteil über dieses Phänomen zu geben. Jedoch liegt eine Vermutung nahe. Es ist theoretisch wahrscheinlich, daß das „charakteristische Moment" einer Bindung in engem Zusammenhange steht mit der realen Entfernung der beiden

[21]) Privatmitteilung.

an den Enden der betrachteten Bindungen sitzenden Atome. Man könnte nun vermuten, daß der Abstand C—Cl abnorm groß ist, bedingt durch den Uebergang von der homöopolaren zur heteropolaren Bindung, wie er ohne Frage im Triphenylchlormethan nach allen chemischen Erfahrungen vorliegt. Jedenfalls steht der beobachtete Effekt in kausalem Zusammenhange mit Beobachtungen, die ganz kürzlich von Rule und Bain[22]) beschrieben worden sind. Das Drehungsvermögen der Aether zwischen linksdrehendem Menthol einerseits und Benzylalkohol, Benzhydrol, Triphenylcarbinol andererseits ändert sich nicht stetig, sondern steigt vom Aether des Benzylalkohols zu dem des Benzhydrols, um in exorbitanter Weise beim Uebergang zum Triphenylcarbinolderivat abzunehmen. Derselbe Gang zeigt sich beim Vergleich des Esters zwischen linksdrehendem β-Octylalkohol und Essigsäure, Phenylessigsäure, Diphenylessigsäure und Triphenylessigsäure. Ja selbst die Leitfähigkeit der vier zuletzt genannten Säuren ist keine stetig sich ändernde Größe. Rule und Bain konnten vielmehr zeigen, daß die Leitfähigkeit von der Essigsäure über die Phenylessigsäure zur Diphenylessigsäure abnimmt, daß aber im Gegensatz zu allen bisher vorliegenden Angaben die Triphenylessigsäure an Säurestärke die beiden anderen phenylierten Essigsäuren bei weitem übertrifft. Rule und Bain haben die meiner Vermutung ganz ähnliche Anschauung ausgesprochen, daß die drei Phenyle infolge ihrer großen räumlichen Ausdehnung sehr in die Nähe des vierten Substituenten gelangen, wodurch dieser in abnorm hohem Maße beeinflußt wird.

Im Zusammenhang mit den diskutierten Messungen wurde auch das Dipolmoment des Benzophenonchlorids und des p-p'-Dichlorbenzophenon-chlorids verglichen. Wieder muß die Differenz 1,91 der beiden Werte gleich der Resultanten aus den Momenten der beiden Chlorphenyle sein, wenn man sie unter dem richtigen uns interessierenden Winkel φ zusammensetzt. Es ist also



$$1{,}91^2 = 2 \cdot 1{,}56^2 - 2 \cdot 1{,}56^2 \cdot \cos (180 - \varphi)$$
$$= 2 \cdot 1{,}56^2 \cdot (1 + \cos \varphi)$$
$$\varphi = 106°.$$

φ ist also etwas kleiner als der Tetraederwinkel, das will heißen daß im p,p'-Dichlorbenzophenonchlorid und damit auch im Benzophenonchlorid selber die Raumbeanspruchung der Chloratome etwas größer ist als die der Phenyle und somit die Spreizung der Chloratome den beherrschenden Einfluß in dem Bau des Moleküles spielt.

[22]) Rule und Bain, Soc. 1930. 1894.

IV. Kapitel.

Tautomerie-Erscheinungen im System des Triphenylmethans und des Toluols.

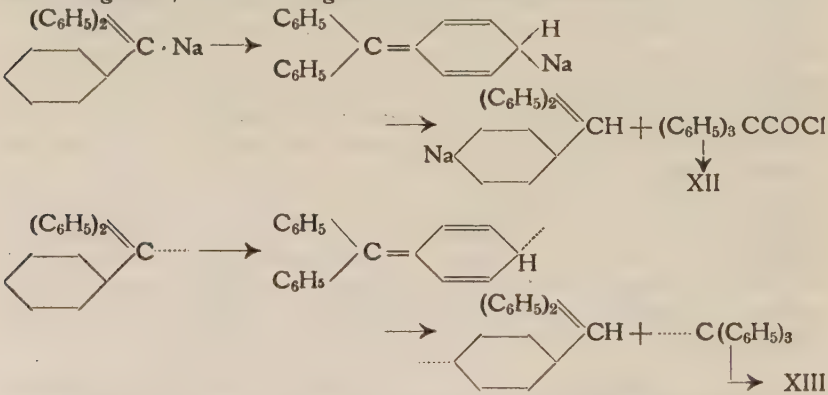
Die Einwirkung von Triphenyl-methyl-natrium auf Triphenyl-acetyl-chlorid führt nach Untersuchungen von Schlenk und Bergmann[23]) sowie von Wieland und Kloss[24]) nicht zum Hexaphenyl-aceton, sondern zum p-Benzhydryl-benzoyl-triphenyl-methan

$$(C_6H_5)_2\,CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C\,(C_6H_5)_3 \qquad \text{XII}$$

In ähnlicher Weise vermag sich bekanntlich Triphenyl-methyl zu stabilisieren zum p-Benzhydryl-tetraphenyl-methan:

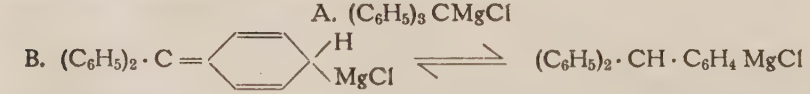
$$(C_6H_5)_2\,CH \cdot C_6H_4 \cdot C\,(C_6H_5)_3 \qquad \text{XIII}$$

Beide Reaktionen müssen wohl durch die Annahme gedeutet werden, daß die sich umsetzenden Derivate des Triphenylmethans, Triphenyl-methyl-natrium und Triphenyl-methyl, in tautomeren Formen reagieren, wie die folgenden Schemata andeuten:



Immerhin wird man solche Reaktionen als außergewöhnliche bezeichnen dürfen.

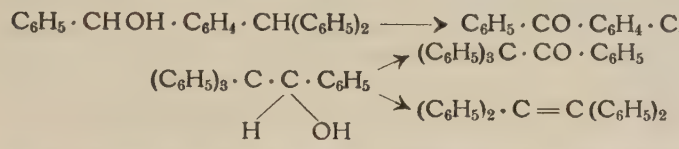
Nun hat Schmidlin schon seit längerer Zeit die Ansicht vertreten, daß das Triphenyl-methyl-magnesium-chlorid, das ja als ein nahes Analogon des Triphenylmethylnatriums zu betrachten ist, durchweg in zwei Formen reagieren kann:



Jede dieser beiden Formen soll unter bestimmten voneinander nur

[23]) Schlenk und Bergmann A. **464.** 1 (1928); A. **480.** 183 (1930).
[24]) Wieland und Kloss A. **470.** 201 (1929).

wenig verschiedenen Bedingungen in völliger Reinheit entstehen. Die beiden Formen sollen sich chemisch nur in ihrem Verhalten beim Ansäuern und gegen Benzaldehyd unterscheiden. In keinem Falle soll nach Schmidlin der normalerweise auftretende sekundäre Alkohol zu isolieren sein, sondern aus der tautomeren Form soll unter spontaner Dehydrierung p-Benzoyl-triphenyl-methan, aus der normalen Form ebenso etwas Benzpinakolin und in der Hauptsache durch Retropinakolinumlagerung Tetraphenyl-aethylen entstehen:



Aus Triphenyl-methyl-natrium läßt sich nach Schlenk und Ochs[25]) bekanntlich durch Umsetzung mit Benzaldehyd sehr glatt Benzpinakolin-alkohol synthetisieren.

Leider sind die experimentellen Angaben für die Darstellung der beiden Isomeren außerordentlich dürftig, und das von Schmidlin beschriebene Verhalten bei der sauren Zersetzung erweckt den Eindruck, daß es sich hier um gar keine definierten Verbindungen handelt. Nachdem aber im letzten Jahre von Gilman[26]) ein Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethyl-magnesiumchlorid angegeben worden ist, habe ich an solchen Lösungen die Einwirkung von Benzaldehyd und Benzoylchlorid neuerdings studiert.

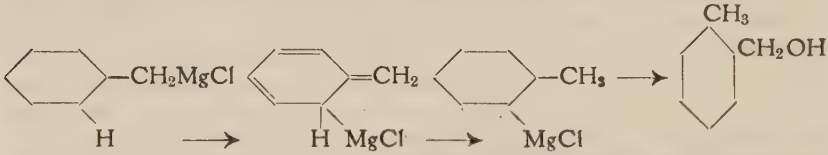
Ich habe dabei festgestellt, daß Benzoylchlorid als faßbares Produkt ausschließlich β-Benzpinakolin, Benzaldehyd den entsprechenden Alkohol liefert, der aber unter den Versuchsbedingungen unter Retropinakolinumlagerung in Tetraphenyl-aethylen übergeht. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen habe ich auch m-Chlorbenzoylchlorid auf Triphenylmethyl-natrium einwirken lassen und dabei das gut kristallisierte m-Chlorbenzoyl-triphenylmethan erhalten. Weiterhin habe ich die überraschende Feststellung gemacht, daß die Umsetzung von Anisaldehyd, Zimmtaldehyd und m-Chlorbenzaldehyd mit Triphenyl-methylnatrium als kristallisiertes Produkt nur Triphenylmethan liefert. Es ist anzunehmen, daß die primär fraglos sich bildenden Benzpinakolin-alkohole sich spontan disproportionieren, ein Effekt, der in innerem Zusammenhange steht mit der erwähnten spontanen Stabilisierung des Benzpinakolin-alkohols zu Tetraphenyl-aethylen. Jedenfalls liegt nach diesen Ergebnissen kein Grund vor, für Triphenyl-methyl-magnesium-chlorid und ähnliche Verbindungen durchweg das Vorliegen von Tautomeren-Gemischen anzunehmen.

---

[25]) Schlenk und Ochs, B. **49.** 611 (1916).
[26]) Gilman und Brown, Am. Soc. **52.** 3330 (1930).

Und in der Tat, wenn man die Aehnlichkeit des betrachteten Tautomerie-Gleichgewichts mit dem Ketoenol-System vergleicht, so kann die gezogene Folgerung nicht Wunder nehmen. Weiß man doch, daß der Wasserstoff an solchen Methylenen, die einer CO-Gruppe benachbart sind, durch fortschreitende Alkyl-Substitution der Methyl-Gruppe mehr und mehr unbeweglich gemacht werden kann, daß z. B. Isobuttersäureester und Diaethoxy-essigester erheblich schwieriger zu enolisieren sind, als der Essigester selbst. Aus diesem Vergleich ergibt sich die logische Konsequenz, daß zwar in bezug auf den Wasserstoff des Triphenylmethans sehr wenig, dagegen in bezug auf den im Toluol und in seinen Derivaten in ziemlich ausgesprochenem Maße ein Tautomerie-Gleichgewicht herrschen muß. Ich habe diese Konsequenz an zwei Beispielen eingehend untersucht.

1. Die Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Formaldehyd soll nach den experimentell sehr unvollkommenen Angaben älterer Forscher[27]) zu o-Methyl-benzylalkohol führen, also analog dem oben angegebenen Schema folgendermaßen verlaufen:



während normalerweise der primäre Phenyl-aethyl-alkohol entstehen sollte. Nun sind die beiden in Frage kommenden Verbindungen flüssig und in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig verschieden. Ich habe daher aus dem Umsetzungsprodukt zwischen Benzylmagnesium-chlorid und Formaldehyd das Phenyl-urethan dargestellt (Schmp. 73°) und mit dem Phenyl-urethan des käuflichen β-Phenyl-aethyl-alkohols (Schmp. 81°) und dem des o-Methyl-benzyl-alkohols (Schmp. 73°) verglichen, welch letzteren ich aus o-Tolyl-magnesium-jodid und Formaldehyd dargestellt habe. Es ergab sich in der Tat, daß aus Benzylmagnesium-chlorid und Formaldehyd Methyl-benzyl-alkohol entstanden war.

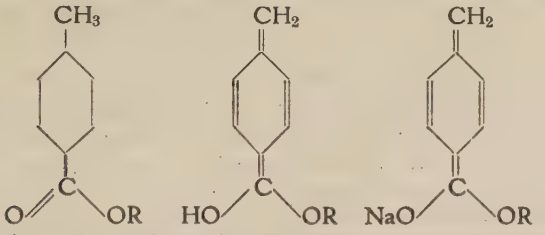
Nach den Arbeiten von Gilman[28]) und von Bottomley[29]) soll auch das dem Benzylchlorid ganz analog gebaute α-Chlormethyl-naphtalin mit Formaldehyd 1-Methyl-2-oxymethyl-naphtalin geben. In der Umsetzung von Chlormethyl-aether $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ mit Benzylmagnesiumchlorid hingegen tritt Umwandlung in ein o- und p-chinolides System nur in untergeordnetem Maße ein. Endlich ist zu erwähnen, daß auch bei der gewöhnlichen Stilbensynthese aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid teilweise „o-Kondensa-

[27]) Tiffeneau und Delange, C. r. **137**, 574 (1908).
[28]) Gilman und Kirby, Am. Soc. **51**, 3475 (1928).
[29]) Bottomley, Lapworth und Waltom, Soc. **1930**, 2215.

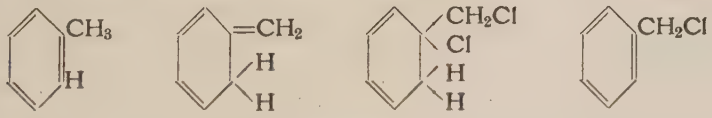
tion" der Fall sein soll. Doch sind die Angaben der Literatur über diese Umsetzung außerordentlich mangelhaft und sich widersprechend.

2. Läßt man auf ein Gemisch von Fluoren und Benzoesäureaethylester Natriumdraht einwirken, so erhält man nach Werner[30]) 9-Benzoyl-fluoren als eine Substanz, die von den übrigen Reaktionsprodukten auf Grund ihrer Alkali-Löslichkeit (Enolisierbarkeit) getrennt werden kann. Führt man denselben Versuch unter Verwendung des p-Methylbenzoesäure-methylesters aus, so entsteht als in verdünntem Alkali lösliches Reaktionsprodukt ausschließlich p-methyl-benzoesaures Natrium.

Der Unterschied im Verhalten der beiden so außerordentlich ähnlichen Verbindungen läßt sich im Sinne meiner Ausführungen so deuten, daß der p-Methylbenzoesäureester und nur er in einer tautomeren Form reagieren kann, die ein Enol darstellt, und somit selbst



Natrium verbraucht und es der Kondensationsreaktion mit Fluoren entzieht. Daß die formulierte Verbindung mit verdünntem Alkali verseift wird, ist ohne weiteres klar. Es ergibt sich also wirklich aus den Versuchen zu diesem Kapitel, daß eine Tautomerisation in der Triphenylmethanreihe zwar prinzipiell möglich ist, aber zu den Ausnahmen gehört, daß dagegen im System des Toluols und seiner Derivate die Bildung chinolider Systeme oft recht leicht erfolgen kann. Es scheint, wie ich hinzufügen möchte, nicht ganz ausgeschlossen, daß auch die scheinbar substituierende Reaktion des Toluols mit Chlor zu Benzylchlorid in Wirklichkeit eine Halogen-Addition an die ortho-chinolide Form des Toluols mit anschließender H Cl-Abspaltung darstellt.



Anhang.

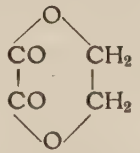
Ueber die angeblichen Isomerieen bei cyclischen Oxalsäureestern.

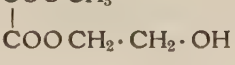
Vor einiger Zeit hat Tschitschibabin im „Journal für praktische Chemie" darauf aufmerksam gemacht, daß nach Angaben

[30]) Werner, B. 39. 1278, (1906).

der Literatur zwei isomere Oxalsäureaethylenester (XIV) existieren und hat deren Existenz im Sinne seiner persönlichen Anschauungen[31]) über das Wesen der „Doppelbindung" zu deuten versucht.

Bischoff und Walden[32]) erhielten bei der Umsetzung von saurem Oxalsäure-aethylester mit Aethylen-glykol ein Produkt vom Schmp. 130°, dem Formel (XIV) zugeschrieben wurde. Tilitschijew[33]), der dieselbe Umsetzung mit Oxalsäure-dimethylester ausführte, stellte hingegen fest, daß primär ein Produkt vom Schmp. 162° entsteht, das erst bei der Vakuum-Destillation in ein solches vom Schmp. 142° übergeht, was nach Ansicht des genannten Autors als Umwandlung eines labileren in ein stabiles Isomeres aufzufassen ist.

XIV 

XV 

Die Existenz zweier Isomeren der Verbindung (XIV) schien mir deswegen von Interesse, weil hier ein Fall hätte vorliegen können, in dem auch ein einfacher gesättigter Sechsring im Sinne der Sachse-Mohrschen Theorie sowohl in der „Sessel"- als auch in der „Wiegen"-Form stabilisiert war, was bekanntlich bei einfachen Sechsringen bisher niemals[34]), wohl aber beim Dekalin nach den Arbeiten von Hückel[35]) beobachtet worden war. Ich habe daher die einschlägigen Versuche wieder aufgenommen, habe aber leider die Isomerie-Fälle nicht bestätigen können.

---

[31]) Journ. pr. Chemie, (2), **86**, 381 (1912).

[32]) Bischoff und Walden, B. **27**, 2939 (1894).

[33]) Tilitschijew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **58**, 447 (1926).

[34]) Vgl. Werner und Conrad, B. **32**. 3046 (1899); Wightman, Soc. **1926**. 2541 und dazu Mohr, Journ. pr. Chemie (2) **98**. 315 (1918) und **103**. 316 (1922); — Weissberger und Sängewald, Phys. Ztschr. **30** 268 (1929), haben vergeblich versucht, Dioxan durch fraktionierte Destillation in die „Sesselform" und die „Wiegenform" zu zerlegen. Vgl. Hassel und Naeshagen, Tidsskrift for Kjemi og Bergvesen **10**. 81 (1930). Ich möchte die Gelegenheit benutzen, um zu betonen, daß bisher nicht der geringste Beweis dafür erbracht worden ist, daß Cyclohexan ein „multiplanares" System darstellt. Im Gegenteil: die röntgenographische Untersuchung der Hexahalogenadditionsprodukte an Benzol durch Hendricks und Bilicke, Am. Soc. **48**. 3007 (1926), hat gezeigt, daß sie eben gebaut sind und zu demselben Resultat haben die interessanten Versuche von Keshaviah Aswath Narain Rao (Soc. **1929**. 1954; Soc. **1930**. 1162) geführt, aus denen hervorgeht, daß zwar Dekalin sich wie das spannungsfreie Cyclopentan verhält, also multiplanar sein muß, daß aber Cyclohexan ein ganz anderes stereo-chemisches Verhalten aufweist, Spannung besitzt, also sehr wohl „uniplanar" eben sein kann. Vgl. noch Haworth, Ann. Reports **24**. 98 (1927).

[35]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1923**. 43; A **441**. 1. (1925); B **58**. 1449. (1925); A. **451**. 109, 132. (1926); A. **453**. 163. (1927); A. **455**. 123. (1927); A. **474**. 121. (1928).

Mißt man bei der in der Hitze erfolgenden Umsetzung von Oxalsäure-dimethylester mit Aethylen-glykol den abgespaltenen Methylalkohol und läßt die Komponenten reagieren, bis genau 2 Mol. Methylalkohol abdestilliert sind, so erhält man stets ein Produkt vom Schmp. 143°, das durch gravimetrische Bestimmung der Oxalsäure nach erfolgter Verseifung als Oxalsäure-aethylenester (XIV) identifiziert wurde. Ich konnte eine Verbindung vom Schmp. 162° unter den angegebenen Bedingungen niemals isolieren, auch nicht, als ich zur Vermeidung etwaiger sekundärer thermischer Umlagerungen die Darstellung des Oxalsäure-aethylenesters in der Kälte vornahm, indem ich Oxalychlorid und Aethylen-glykol miteinander reagieren ließ. Auch hier entstand das erwähnte Produkt vom Schmp. 143°.

In dem von Tilitschijew beschriebenen „Isomeren" vom Schmp. 162° liegt möglicherweise das Produkt nur halbseitiger Umsetzung zwischen Oxalsäure-dimethylester und Aethylenglykol vor, nämlich Oxalsäure-methyl-(β-oxy-aethyl)-ester (XV)[35a]).

[35a]) Vgl. dazu noch die nach Abschluß meiner diesbezüglichen Versuche erschienene Arbeit von Carothers, Arcin und Dorough, Am. Soc. **52**, 3292 (1930).

Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Ueber die beiden β,β,β-Triphenyl-propionitrile von Fosse.

Darstellung der Isomeren $C_{21}H_{17}N$ vom Schmp. 211 und 140°.

Nach folgender Vorschrift gelingt die Gewinnung der beiden Substanzen sicher, wenn auch infolge der mit der Trennung verbundenen Reinigungsoperationen nur unter ziemlichen Verlusten:

65 g Triphenylcarbinol werden mit 28 g Cyanessigsäure innig gemischt und 3 Stunden (am absteigenden Kühler) im Oelbade auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze mit Aether verrieben und abgesaugt (Produkt I). Die Mutterlauge wird eingedampft und hinterläßt nach dem Anreiben mit Methylalkohol einen festen Rückstand (Produkt I.) (38 g) wird aus Benzol (200 ccm), sodann mehrmals aus Propylalkohol umkristallisiert und ergibt so 8 g Acet-triphenyl-methylamid vom Schmp. 211°. Das Produkt II wird in den 200 ccm benzolischer Mutterlauge von I siedend aufgelöst. Beim Erkalten scheiden sich noch 0,5 g des Ketenderivates aus. Man dampft das Benzol ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. 20 g Triphenyl-propionitril (I.); irisierende Prismen vom Schmp. 140°.

Substanz vom Schmp. 140°: 4,949 mg Subst.: 16,175 mg CO_2; 2,720 mg H_2O

$C_{21}H_{17}N$.	Ber.	C 89,0	H 6,0
	Gef.	C 89,1	H 6,1

Synthese des β,β,β-Triphenyl-propionitrils. (I)

Aus β,β,β-Triphenyl-propionsäure-chlorid wurde das Amid dargestellt, das bereits von Hellermann[36]) beschrieben worden ist, indem das Chlorid in benzolischer Suspension unter Kühlung mit Eiswasser 2 Stunden mit gasförmigem Ammoniak behandelt wurde. Der gebildete Kristallbrei wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Propylalkohol umkristallisiert. Schmp. 198°.

---

[36]) Hellermann, Am. Soc. 49. 1738 (1927) (Schmp. 192°).

5 g β,β,β-Triphenyl-propion-amid wurden mit 5 g Phosphorpentachlorid und 3 ccm Phosphor-oxychlorid 3 Std. am Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser durchgearbeitet und ausgeaethert. Der entsäuerte und getrocknete Aether hinterließ beim Abdampfen einen festen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 140° schmolz und mit dem gleichschmelzenden Produkt des vorigen Versuchs identisch war (Mischprobe).

Quantitative Hydrolyse des Acet-triphenyl-methylamids.

0,9893 g des Körpers vom Schmp. 211° wurden in einem Schliffkolben 48 Std. mit 25 ccm verd. Schwefelsäure gekocht. Das feste Verseifungsprodukt (Triphenylcarbinol) wurde auf einem gewogenen Goochtiegel abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und bei 110° zur Konstanz getrocknet. Ausbeute: 0,9820 g, ber. 0,9825 g. Dann wurde es zur Identifizierung aus Alkohol umkristallisiert. Es schmolz dann bei 160° und wurde durch Mischprobe und Analyse als Triphenylcarbinol identifiziert.

4,617 mg Substanz: 14,854 mg CO_2 2,54 mg H_2O

$C_{19}H_{16}O$. Ber. C 87,7 H 6,2

Gef. C 87,7 H 6,2

Das schwefelsaure Filtrat des Triphenylcarbinols wurde in einen Meßkolben übergeführt und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lösung wurde in der üblichen Weise der Ammoniakgehalt bestimmt. Sie enthielten 20,4 mg NH_3 (sie verbrauchten nämlich 12 ccm n/10 HCl), berechnet sind 19,8 mg. Essigsäure wurde in einer anderen Probe der Lösung qualitativ nachgewiesen; infolge der Anwesenheit von Schwefelsäure war eine quantitative Bestimmung (durch Destillation) nicht möglich.

Das wahre β,β,β-Triphenyl-propionitril vom Schmp. 140° blieb bei 48stündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure unverändert.

Einwirkung von Triphenyl-methyl-azid auf Triphenyl-phosphin.

Viel glatter und einfacher als nach dem Verfahren von Wieland[14]) verläuft die Darstellung von Triphenyl-methyl-azid auf dem folgenden Wege:

10 g Triphenyl-chlormethan werden mit 5 g feinstgepulvertem trockenen Natriumazid in 50 ccm Benzol 12 Std. und nach Zusatz von weiteren 3 g Natriumazid noch 8 Std. am Rückfluß gekocht. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockene verdampft und der feste Rückstand durch Anreiben mit Petrolaether gereinigt. Ausbeute: 10 g Schmp. 64°.

Die konzentrierten aetherischen Lösungen von 5 g Triphenylmethyl-azid und 5 g Triphenyl-phosphin werden gemischt; bei einigem Stehen scheidet sich in großer Ausbeute die Doppelverbin-

dung als weißes Kristallpulver ab. Aus Essigester prächtige derbe Prismen vom Schmp. 104—105°. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigte, daß das Additionsprodukt in Lösung völlig in seine Komponenten dissoziiert ist.

4,981 mg Subst.: 14,855 mg CO_2 2,48 mg H_2O. — 2,802 mg Subst.: 0,187 ccm N_2 (22° 757 mm). — 0,0982 g Subst.: 0,0214 m $Mg_2P_2O_7$. — 0,1387g Subst.: 17,64 g Benzol = 0,148°.

$C_{37}H_{30}N_3P$.	Ber.	C 81,2	H 5,5	N 7,7	P 5,6	Molgew. 547
	Gef.	C 81,3	H 5,6	N 7,7	P 6,1	Molgew. 271.

Einwirkung von Cyanessigsäure auf Diphenyl-α-naphthyl-carbinol.

31 g Diphenyl-α-naphtyl-carbinol[37]) wurden mit 17 g Cyanessigsäure 2 Std. im Oelbad auf 140—160° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Essigester angerieben. Durch aufeinanderfolgendes Umkristallisieren des gewonnenen Produktes aus Eisessig und Acetessigester wurden farblose, stickstoffreie Nadeln erhalten, die nach Schmp. (195°) und Eigenschaften 9—Phenyl-1.2-benzofluoren[16]) waren. Dieser Kohlenwasserstoff, in guter Ausbeute erhalten, war das einzige kristallisierte Produkt der Reaktion.

Kapitel II.

Ueber die beiden Diphenyl-p-anisyl-carbinole und über die Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf Ketoxido-Verbindungen.

Benzal-acetophenon-oxyd (IV) und Phenyl-magnesium-bromid.

Das Oxyd wurde nach Weitz und Scheffer[38]) mittels alkoholischem H_2O_2 aus Benzal-acetophenon, letzteres nach Schlenk und Bergmann[39]) dargestellt. 4,4 g Benzal-acetophenon-oxyd (IV) wurden mit einer Grignard-Lösung aus 10,5 ccm Brombenzol und 2,4 g Mg umgesetzt. Im Gange der üblichen Aufarbeitung erhielt ich nach dem Abdestillieren des Aethers eine farblose, kristallisierte Verbindung, die bei 162° schmolz und nach Mischprobe Triphenylcarbinol war. Die Ausbeute betrug 1 g.

p-Methoxy-benzal-acetophenon-oxyd (VI) und Phenyl-magnesium-bromid.

Die Darstellung erfolgte nach derselben Weise wie die von Benzal-acetophenon nach Schlenk und Bergmann[39]). 50 g Anisaldehyd und 55 g Acetophenon werden in 50 ccm Alkohol gelöst; unter Kühlung mit Eiswasser trägt man in die Lösung eine Mischung aus 12 ccm 20%iger methylalkoholischer Kalilauge und 15 ccm Alkohol ein, leitet die Reaktionswärme durch Kühlen mit Eiswasser ab und gießt

[37]) Acree B. **37.** 627. 2756 (1904).
[38]) Weitz und Scheffer, B. **54.** 2338, (1921).
[39]) Schlenk und Bergmann, A. 463. 234 (1928).

schließlich in Wasser. Es fällt ein gelber Körper aus, der durch Ausaethern isoliert und nach dem Abdampfen des Aethers aus Methylalkohol umkristallisiert wird. Geldgrüne Nadeln vom Schmp. 60°. Ausbeute: 80 g. Die Oxydation zum Oxyd wurde nach Weitz und Scheffer ausgeführt. Ausbeute: 10 g, Schmp. 86°.

10,5 g Anisal-acetophenon-oxyd wurden, in Aether gelöst, in eine Grignard-Lösung aus 5 g Magnesium und 21 ccm Brombenzol eingetragen. Die Aufarbeitung lieferte 3,5 g Triphenylcarbinol, das durch Mischprobe identifiziert wurde.

Benzal-p-methoxy-acetophenon-oxyd (V) und Phenyl-magnesiumbromid.

Die Gewinnung des in der Ueberschrift genannten Oxyds verlief so, daß Zimmtsäurechlorid mit Anisol mittels $AlCl_3$ zum Benzal-p-methoxy-acetophenon kondensiert und dieses mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurde[40]).

120 g Zimmtsäure wurden mit 50 g Thionylchlorid 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wird auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Kp_{14} 130°. Ausbeute: 140 g.

Benzal-p-methoxy-acetophenon.

67 g Zimmtsäurechlorid und 44 g Anisol werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und durch langsames Eintragen von 50 g feingepulvertem $AlCl_3$ umgesetzt. Die lebhafte Reaktion wird durch vierstündiges Kochen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, dann wird mit Eis und rauchender HCl zersetzt, der Schwefelkohlenstoff getrocknet und abgedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert; das bei 21 mm und 265° übergehende Destillat kristallisiert bald. Schmp. 107°. Ausbeute: 50 g.

Benzal-p-methoxy-acetophenon-oxyd (V).

12 g des ungesättigten Ketons werden in 150 ccm Methylalkohol in der Hitze gelöst und dann durch rasches Abkühlen als feines Pulver abgeschieden. Zu der so entstehenden Suspension setzt man 10 ccm 20%iger KOH und 15 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung 15% zu, läßt es eine halbe Stunde stehen und gießt dann unter Umrühren in Wasser ein. Der Niederschlag wird aus wenig Methylalkohol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 75°.

0,1204 g Subst.: 0,3324 g CO_2 0,0587 g H_2O

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber.	C 75,6	H 5,5
	Gef.	C 75,3	H 5,5

[40]) Vgl. Stockhausen und Gattermann, B. 25. 3336 (1892).

5 g Benzal-p-methoxy-acetophenon-oxyd (V) wurden in eine Grignard-Lösung aus 10,5 ccm Brombenzol und 2 g Magnesium eingetragen. Der Ansatz wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und lieferte nach dem Abdunsten des Aethers ein bei 125° schmelzendes Produkt. Aus Methylalkohol, Benzin oder Essigester Nadeln vom Schmp. 131—132°. Die Ausbeute betrug 3 g. Die vorliegende Verbindung besitzt die Struktur eines 1,2,3-Triphenyl-3-p-anisyl-1,3-dioxy-propans (X).

4,796 mg Subst.: 14,455 mg CO_2; 2,79 mg H_2O — 3,201 mg Subst.: 1,735 mg AgJ — 0,222 mg Subst.: 2, 170 mg Campher = 10,5°.

$C_{28}H_{26}O_3$	Ber.	C 82,0	H 6,3	OCH_3 7,5	Molgew. 410
	Gef.	C 82,2	H 6,5	OCH_3 7,2	Molgew. 390.

Die Verbindung enthält keine Doppelbindung, da sie weder mit Brom reagiert noch auch durch katalytisch erregten Wasserstoff angegriffen wird.

Versuch der Synthese des 1,1,3-Triphenyl-3-p-anisyl-2,3-dioxy-propans (IX).

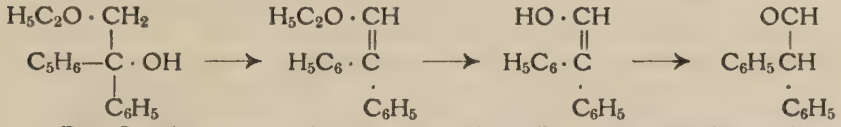
1,1,3-Triphenyl-3-p-anisyl-2,3-dioxy,propan (IX) sollte aus Diphenyl-methylnatrium und Phenyl-p-anisyl-glykololdehyd aufgebaut und letzterer ausgehend vom Phenyl-p-anisyl-acetaldehyd synthetisiert werden, indem zuerst in α-Stellung Brom eingeführt und dann durch Hydrolyse das Brom durch die Hydroxyl-Gruppe ersetzt werden sollte — in ähnlicher Weise wie Danilow[41]) das für den Fall des Diphenyl-acetaldehyds beschrieben hat. Phenyl-anisyl-acetaldehyd ist bereits von Orechoff und Tiffeneau[42]) als ein dickflüssiges Oel beschrieben worden. Es soll entstehen bei der alkalischen Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodhydrin des 1-Phenyl-1-p-anisyl-aethylens. Ich konnte bei der Nacharbeitung der Vorschrift dieser beiden französischen Autoren das fragliche Produkt nicht erhalten. An seiner Stelle entstanden zwei Verbindungen, die eine vom Schmp. 181°, die andere vom Schmp. 231°. Erstere bildete das Hauptprodukt, die Trennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Methylaethyl-keton. Die Struktur der Verbindung vom Schmp. 231° konnte nicht näher aufgeklärt werden; sie besitzt die Formel $C_{26}H_{22}O_2$. Hingegen ergab sich aus der Analyse der tiefer schmelzenden Substanz, daß sie ein Isomeres des Phenyl-p-anisyl-acetaldehyds darstellt. Ihre Konstitution ist nicht untersucht worden; jedenfalls besitzt das fragliche Produkt keine Aldehydeigenschaften. Es reduziert beispielsweise ammoniakalische Silberlösung nicht.

---

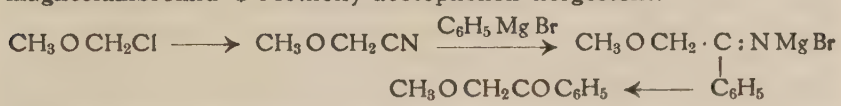
[41]) Danilow, B. **60.** 2990 (1927).
[42]) Orechoff und Tiffeneau, Bl. (4) **47.** 1410 (1925).
[43]) Danilow, B. **59.** 1041 (1926).

Ich habe deshalb versucht, auf einem anderen Wege zu dem Phenyl-p-anisyl-acetaldehyd zu gelangen, und zwar auf Grund folgender Ueberlegung: Die Synthese von Diphenyl-acetaldehyd nach Danilow[43]) geht aus vom Aethylaetherester der Glykolsäure, der mit Phenyl-magnesiumbromid umgesetzt wird zum 1,1-Diphenyl-1-oxy-2-aethoxy-aethan:

Dieses spaltet beim Erwärmen mit Oxalsäure Wasser ab und geht in einen Enolaether über, der sofort entalkyliert und zum Diphenyl-acetaldehyd umgelagert wird:



Der Synthesenweg, der zum gesuchten Phenyl-p-anisyl-acetaldehyd führt, war naturgemäß infolge der Verschiedenheit der beiden Arylreste ein etwas anderer. Aus Chlormethylaether und $Hg(CN)_2$ wurde das Nitril der Methoxyessigsäure, aus diesem mit Phenylmagnesiumbromid ω-Methoxy-acetophenon hergestellt:



Letzteres lieferte mit dem Magnesiumderivat des p-Bromanisols das 1-Phenyl-1-anisyl-1-oxy-2-methoxy-aethan, das mit Oxalsäure auf 150° erhitzt wurde. Hierbei entstand der schon von Orechoff und Tiffeneau beschriebene Phenyl-p-anisyl-acetaldehyd, vor allem aber das schon erwähnte Isomere vom Schm. 181°. Der Aldehyd wurde durch Bromierung und anschließende Hydrolyse in den gesuchten substituierten Glykolaldehyd übergeführt. Auch dieser war ein Oel, dessen Zusammensetzung durch die Analyse bewiesen wurde. Ueberraschenderweise ergab die Umsetzung mit Diphenylmethyl-natrium ein methoxylfreies, gut kristallisiertes Produkt vom Schmp. 224° von der Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O$, dessen Konstitution ich nicht weiter untersucht habe. Im einzelnen habe ich über die Versuche folgendes zu berichten:

p-Methoxy-benzophenon.

100 g Benzoylchlorid werden in 250 ccm Schwefelkohlenstoff mit 60 g Anisol mittels 100 g $AlCl_3$, das in kleinen Portionen eingetragen wird, kondensiert. Nach dem Aufhören der spontanen Reaktion wird noch 2 Std. gekocht, mit Eis und rauchender HCl zersetzt, die Schwefelkohlenstoffschicht entsäuert, getrocknet und abdestilliert

und der Rückstand, das p-Methoxybenzophenon, aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 62°.

Ausbeute: 80 g.

1-Phenyl-1-p-anisyl-aethylen.

60 g p-Methoxy-benzophenon werden in eine Grignard-Lösung aus 45 g Methyljodid und 12 g Magnesium eingetragen. Die übliche Methode der Aufarbeitung wurde dahin modifiziert, daß der Aether nur getrocknet, nicht entsäuert wurde, um so die spontane Dehydratation des primär gebildeten Alkohols zu erleichtern. Der Rückstand erstarrt beim Anrühren mit Aether. Ausbeute: 27 g. Schmp. 74—76°.

Versuch zur Darstellung des Phenyl-p-anisyl-acetaldehyds.

27 g Phenyl-p-anisyl-aethylen werden in 300 ccm gewöhnlichem Aether gelöst, 12 g gelbes HgO zugegeben und dann unter heftigem Schütteln portionsweise 28 g Jod eingetragen. Nach 1 Std. gibt man etwas KJ-haltiges Wasser und einige Tropfen Bisulfitlauge zu, wäscht die entfärbte Flüssigkeit nochmals mit etwas KJ-haltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. In die so erhaltene aetherische Lösung wird dann 35 g feingepulvertes Aetzkali eingetragen und eine Woche stehen gelassen. Dann wird filtriert und die aetherische Lösung mit 150 ccm Natriumbisulfit einen Tag auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die ausgefallene Bisulfitverbindung wird abgesaugt, mit Aether und Alkohol gut gewaschen und kurze Zeit mit Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether ausgezogen, getrocknet und der Aether abdestilliert. Der ölige Rückstand mit Methylalkohol angerieben. Er kristallisiert und wird abgesaugt und gut mit Methylalkohol nachgewaschen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methylaethyl-keton erhält man

1. Nadeln vom Schmp. 231° und der Formel $C_{26}H_{22}O_2$.

4,789 mg Subst.: 14,955 mg CO_2, 2,63 mg H_2O — 0,285; 0,431 mg Subst.: 2,965 mg; 4,515 mg Campher = 10,5°; 10°.

$C_{26}H_{22}O$	Ber.	C 85,0	H 6,0	Molgew. 360
	Gef.	C 85,2	H 6,1	Molgew. 366 u. 382.

2. das Isomere des Aldehyds, prismatische Tafeln vom Schmp. 181°.

4,659 mg Subst.: 13,580 mg CO_2 u. 2,73 mg H_2O — 0,280; 0,360 mg Subst.: 3,420, 3,815 mg Campher = 14,7; 17,7°.

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber.	C 79,6	H 6,2	Molgew. 226
	Gef.	C 79,5	H 6,6	Molgew. 223, 213.

Methoxy-aceto-nitril.

100 g Chlor-dimethyl-aether werden unter Eiskochsalzkühlung langsam mit 250 g $Hg(CN)_2$ versetzt. Die Reaktion tritt nur lang-

sam ein, geht aber äußerst heftig vor sich. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Nach Beendigung der Reaktion wird mit einer Lösung von 100 g Kochsalz in 400 ccm Wasser geschüttelt, dann direkt (ohne mit Wasserdampf zu destillieren) mit Aether häufig ausgezogen, der Aether abdestilliert und der Rückstand bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Farblose Flüssigkeit vom $Kp._{765}$ 119—121°. Ausbeute: 17 g.

ω-Methoxy-acetophenon.

17 g Methoxy-aceto-nitril wurden in eine Grignard-Lösung aus 40 g Brombenzol und 6 g Magnesium gegeben. Die übliche Aufarbeitung lieferte als Rückstand eine Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 240° destillierte. Ausbeute: 17 g.

1-Phenyl-1-anisyl-1-oxy-2-methoxy-aethan.

17 g ω-Methoxy-acetophenon wurden mit 21 g p-Bromanisol und 4 g Magnesium grignardiert. Das Rohprodukt war ein braunes Oel. Ausbeute: 25 g.

1-Phenyl-1-p-anisyl-glykol-aldehyd.

25 g 1-Phenyl-1-anisyl-1-oxy-2-methoxy-aethan wurden mit 50 g Oxalsäure in einem Oelbade 3 Std. auf 150° erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit etwas mehr als der berechneten Bisulfit-Lauge versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Soda auf dem Wasserbad zersetzt und dann in Aether aufgenommen. Der Aetherrückstand ging unter 18 mm bei 235° über. Er erstarrte zum Teil. Durch Absaugen wurden die Kristalle abgetrennt und erwiesen sich nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol, aus dem sie in Form gut ausgebildeter Tafeln herauskamen, durch Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem oben beschriebenen Isomeren des 1-Phenyl-1-anisyl-acetaldehyds. Das Oel wurde nach den Methoden von Danilow, die genau innegehalten wurden, in den gleichfalls öligen Phenyl-p-anisyl-glykol-aldehyd übergeführt.

0,1043 g Subst.: 0,941 g AgJ
Ber. $O CH_3$ 12,8%
Gef. $O CH_3$ 12,3%

Umsetzung von Diphenyl-methyl-natrium mit Phenyl-p-anisyl-glykol-aldehyd.

Aus 5 g Benzhydryl-methyl-aether wurde nach Schlenk und Bergmann[44]) eine aetherische Lösung von Diphenyl-methyl-natrium hergestellt und nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Metall mit Phenyl-p-anisyl-glykol-aldehyd umgesetzt. Nach einer halben Stunde wurde Wasser zugegeben, die aetherische Schicht

[44]) Schlenk und Bergmann, A. 464. 1 (1929).

getrocknet und eingedampft. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Methylalkohol; aus Eisessig prachtvolle Nadeln vom Schmp. 224—225°.

4,860 mg Subst.: 15,87 mg CO_2 2,80 mg H_2O — 0,262; 0,265 mg Subst.: 3,520; 3,500 mg Campher = 10°.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 85,5	H 6,1	Molgew. 362
	Gef.	C 89,1	H 6,5	Molgew. 338 u. 303.

Benzal-p-phenyl-acetophenon-oxyd (VIII) und Phenyl-magnesiumbromid.

Durch Kondensation von Zimmtsäurechlorid mit Biphenyl erhielt ich Benzal-p-phenyl-acetophenon, das mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurde. Es entstehen die beiden möglichen Isomeren der Formel (VII). Die weiteren Versuche wurden mit der Verbindung vom Schmp. 126° durchgeführt. Daß wirklich Stereoisomere vorlagen, ergab sich aus der Fähigkeit beider Verbindungen, aus KJ in essigsaurer Lösung Jod frei zu machen[45]).

Benzal-p-phenyl-acetophenon.

60 g Biphenyl werden mit 60 g Zimmtsäurechlorid und 50 g Aluminiumchlorid in 300 ccm Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Das $AlCl_3$ wird im Laufe von 15 Minuten in kleinen Portionen eingetragen. Dann wird zur Vervollständigung der Reaktion 2 Std. gekocht, mit Eis und rauchender HCl zersetzt, nach dem Trocknen der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt. Das zurückbleibende Produkt wird aus Propylalkohol umkristallisiert. Kleine Prismen vom Schmp. 165°, Ausbeute: 70 g.

0,0593 g Subst.: 0,1929 g CO_2 0,0317 g H_2O

$C_{21}H_{16}O$	Ber.	C 88,7	H 5,6
	Gef.	C 88,5	H 6,0

Benzal-p-phenyl-acetophenon-oxyd.

20 g Benzal-p-phenyl-acetophenon werden auf dem Dampfbade in 100 ccm Dioxan gelöst und wieder erkalten gelassen. Unter starkem Umrühren werden dann 20 ccm 25%iger Kalilauge und 15%iges Wasserstoffsuperoxyd gegossen. Nach einer halben Stunde wird in Wasser gegossen. Es fällt ein farbloser Körper aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Rohausbeute: 20 g. Beim Umkristallisieren aus Alkohol bleibt ein Teil ungelöst, er kristallisiert aus Eisessig. Ausbeute: 1,5 g. Schmp. 162°. Aus der alkoholischen Lösung kristallisieren beim Erkalten 15 g vom Schmp. 126°.

[45]) Vgl. Bergmann und Hervey, B, 62 893 (1929).

Verbindung vom Schmp. 126°. 0,1568 g Subst.: 0,4861 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_2$ Ber. C 84,3% H 4,7%
Gef. C 84,5% H 5,4%

Verbindung vom Schmp. 162°: 4,829 mg Subst.: 14,965 mg CO_2 2,350 mg H_2O — 0,2749 g Subst.: 2,34 g Campher = 16°.

$C_{21}H_{14}O_2$ Ber. C 84,3 H 4,7 M = 311
Gef. C 84,4 H 5,4 M = 293.

Benzal-p-phenyl-acetophenon-oxyd (VIII) und Phenyl-magnesiumbromid.

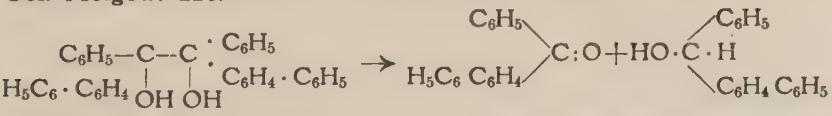
10 g Benzal-p-phenyl-acetophenon-oxyd wurden in eine Grignard-Lösung aus 20 ccm Brombenzol und 5 g Magnesium eingetragen. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein teilweise kristallisierter Rückstand, der mit wenig Eisessig angerieben und abgesaugt wurde. Aus Xylol erhielt ich Prismen vom Schmp. 181°, die nach Analyse und der charakterischen Grünfärbung der benzolischen Lösung beim Zugeben von Natriumalkoholat das Pinakon des Phenyl-biphenyl-ketons darstellen.

4,967 mg Subst.: 15,820 mg CO_2, 2,73 mg H_2O

$C_{38}H_{32}O_2$ Ber. C 88% H 5,8%
Gef. C 86,9% H 5,9%.

Natürlich konnte die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast nur die Hälfte des theoretischen Molekulargewichts (468) geben, da bei dieser Temperatur das Pinakon bereits quantitativ in Phenyl-biphenyl-keton und p-Phenyl-benzhydrol zerfällt.

0,205 g Subst.: 1,960 g Campher = 18,5°.
Gef. Molgew. 226.



Von Gomberg und Bachmann[46]) ist ein Pinakon des Phenyl-biphenyl-ketons mit dem Schmp. 198—199°, von Bergmann und Fujise[47]) ein solches vom Schmp. 212° beschrieben worden. Mit welchem von beiden das von mir erhaltene Produkt identisch ist, läßt sich nicht entscheiden, weil eben wegen der Disproportionierung solcher Pinakone, die Schmelzpunkte nicht definiert sind, die Mischprobe nicht mehr eindeutig ist. Wie schon Bergmann und Fujise hervorgehoben haben, ist nicht einmal sicher, ob die hier beschriebenen Produkte nicht identisch sind.

[46]) Gomberg und Bachmann, Am. Soc. 49. 236 (1927).
[47]) Bergmann und Fujise, A. 483. 65 (1930).

Die Rohmutterlauge der Kristalle vom Schmp. 181° bestand aus dem verwendeten Eisessig und einem Oel, das allmählich erstarrte. Aus Xylol umkristallisiert, Schmp. 159°. Die Substanz zeigt rotviolette Halochromie. In ihr liegt das 1,1,3-Triphenyl-3-p-biphenylyl-2,3-dioxy-propan vor (XI).

4,961 mg Subst.: 15,85 mg CO_2, 2,77 mg H_2O — 0,245 mg Subst.: 3,610 mg Campher = 6°.

$C_{33}H_{28}O_2$	Ber.	C 86,8	H 6,1	Molgew. 453
	Gef.	C 87,1	H 6,2	Molgew. 456.

III. Kapitel.

Dipolmessungen an Derivaten des Triphenylmethans und Diphenylmethans.

Die verwandten Substanzen wurden, soweit sie nicht käuflich waren (Triphenylmethan) nach Literaturvorschriften dargestellt und sorgfältig gereinigt.

Triphenylmethan: Aus Petrolaether, Schmp. 93°.

Tri-p-nitro-triphenylmethan[48]): Aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 207°.

Triphenyl-chlormethan: Die Darstellung erfolgte nach der Methode von Gomberg[49]), nur wurde sie dadurch beträchtlich vereinfacht, daß das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Eis und viel rauchende HCl eingetragen und nach der Zersetzung sofort aufgearbeitet wurde. Aus Benzin Schmp. 109°.

p-Chlortriphenyl-chlormethan: Nach Gomberg und Cone[50]) aus Benzophenon-chlorid und Chlorbenzol nach der Friedl-Crafts'schen Reaktion. Aus Benzol Schmp. 87°.

Benzophenon-chlorid: Darstellung nach Norris, Thomas und Brown[51]).

pp'Dichlor-benzophenon-chlorid: Darstellung aus pp'-Dichlorbenzophenon und PCl_5 nach Norris[52]). Die Reinigung erfolgte durch Abdunsten der petrolaetherischen Lösung im Vakuum-Exsikkator über Kalk: Schmp. 52°.

Die Messungen wurden in der von Williams[53]) bzw. Bergmann, Engel und Sándor[54]) angegebenen Weise ausgeführt. In

---

[48]) Hantzsch und Hein, B. **52.** 495 (1919).
[49]) Gomberg, B. **33.** 3147 (1900).
[50]) Gomberg und Cone, B. **37.** 1634 (1904); B. **39.** 3278 (1906).
[51]) Norris, Thomas und Brown, B. **43.** 2940 (1910).
[52]) Norris, Am. Soc. **50.** 1804 (1928).
[53]) Williams, Fortschritte der Chemie, Physik. und physikal. Chemie, **20.** Heft 5, (1930).
[54]) Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. phys. Chem. B. **10.** 106 (1930).

den folgenden Tabellen bedeutet c den Molenbruch, M das mittlere Molekulargewicht, ς die Dichte, ε die Dielektrizitätskonstante, n den Brechungsexponenten, $P_{\frac{1}{2}}$ und $P_{E\frac{1}{2}}$ die Gesamt- bzw. Elektronenpolarisation der Lösung, P und P_E dasselbe für den gelösten Stoff. P_{A+O} ist die Atom- und Orientierungspolarisation, die graphisch auf unendliche Verdünnung (P_{A+O}^{∞}) extrapoliert wird. Aus letzterer Größe ergibt sich nach der Formel

$\mu = 0{,}273 \cdot \sqrt{P(_{A+O}^{\infty}) \cdot T} \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten

das Dipolmoment. Dabei ist T die Meßtemperatur in absoluter Zählung.

1. Triphenylmethan. $t = 15{,}3°$

c	$\overline{M}$	ς	ε	n^2	$P_{\frac{1}{2}}$	$P_{E\frac{1}{2}}$	P	P_E	P_{A+O}
0	76	1.270110	2.6632	2.6632	21.34189	21.34189	—	—	—
0.004603	76.7732	1.267407	—	2.661070	—	21.58717	—	74.63	
0.009191	77.5440	1.264713	—	2.658940	—	21.83243	—	74.71	
0.012960	78.1774	1.262498	—	2.657508	—	22.03700	—	79.97	
0.016340	78.7446	1.260516	—	2.655884	—	22.21776	—	74.95	
0.073940	88.4210	1.226690	2.6775	—	25.8494	—	82.31	—	7.49
0.095250	92.0020	1.214170	2.6897	—	27.3013	—	83.71	—	8.89

$P_{A+O}^{\infty} = 8.19$ $\mu = 0.62$

Bei dieser Substanz war es nicht möglich, an denselben Lösungen die elektrischen und die optischen Daten zu bestimmen. Das zur Berechnung von P_{A+O} notwendige P_E wurde durch Mittelwertbildung (74.82) aus den gemessenen Werten erhalten.

2. Tri-p-nitro-triphenylmethan. $t = 16{,}3°$

c	$\overline{M}$	ς	ε	n^2	$P_{\frac{1}{2}}$	$P_{E\frac{1}{2}}$	P	P_E	P_{A+O}
0	88	1.03151	2.4473	2.4473	27.7631	27.7631	—	—	—
0.004995	89.454	1.03774	2.5442	2.4635	29.2927	28.2631	334.0	127.9	206.1
0.007104	90.067	1.04037	2.5842	2.4706	29.9179	28.4780	331.1	128.4	202.7
0.009342	90.718	1.04316	2.6201	2.4768	30.4963	28.6873	320.4	126.7	193.7

$P_{A+O}^{\infty} = 222.5$ $\mu = 3.23$

3. Triphenyl-chlormethan. $t = 17{,}2°$

c	$\overline{M}$	ς	ε	n^2	$P_{\frac{1}{2}}$	$P_{E\frac{1}{2}}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.881950	2.2896	2.289600	26.58819	26.58819	—	—	—
0.002729	78.5471	0.884204	—	2.292884	—	26.75395	—	87.4	—
0.003801	78.7621	0.885091	—	2.293979	—	26.81615	—	86.6	—
0.015820	81.1730	0.895020	2 3948	2.309250	28.78470	27.55630	165.4	87.8	78.0
0.022260	82.4630	0.900340	2.4399	2.317500	29.69530	27.95000	166.3	87.8	78.9
0.026260	83.2650	0.903650	2.4675	--	30.26790	—	166.7	—	79.3
0.034250	84.8670	0.910250	2.5197	—	31.34930	—	165.6	—	78.2

(Mittelwert P_E 87.4) $P_{A+O}^{\infty} = 78.6$ $\mu = 1.925$

4. p-Chlor-triphenylchlormethan. $t = 18{,}2°$

c	$\overline{M}$	ς	ε	n^2	$P_{\frac{1}{2}}$	$P_{E\frac{1}{2}}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.88077	2.2876	2.2876	26.5950	26.5950	—	—	—
0.01321	81.105	0.89522	2.3893	2.3049	28.6753	27.4625	184.1	92.3	91.8
0.01655	81.890	0.89888	2.4165	2.3099	29.2193	27.6887	185.1	92.7	92.4
0.01952	82.588	0.90213	2.4424	2.3137	29.7250	27.8806	186.9	92.5	94.4
0.02187	83.139	0.90420	2.4589	2.3167	30.0686	28.0319	185.4	92.3	93.1

$P_{A+O}^{\infty} = 92.9$ $\mu = 2.09$

5. Benzophenonchlorid. $t = 16{,}7°$

c	$\overline{M}$	ς	ε	n^2	$P_{\frac{1}{2}}$	$P_{E\frac{1}{2}}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.88254	2.2906	2.29060	26.5847	26.5847	—	—	—
0.01075	79.709	0.89095	2.3897	2.29872	28.3231	27.0281	188.3	67.9	120.4
0.01885	80.997	0.89729	2.4692	2.30519	29.6743	27.3667	190.5	88.1	122.4
0.02727	82.335	0.90388	2.5497	2.31229	31.0279	27.7216	189.6	68.3	121.3
0.03880	84.169	0.91291	2.6684	2.32025	32.9508	28.1747	190.7	67.6	132.1

$P_{A+O}^{\infty} = 121.8$ $\mu = 2.39$

6. pp'-Dichlor-benzophenonchlorid. $t = 16{,}8°$

c	$\overline{M}$	ς	ε	n^2	$P_{\frac{1}{2}}$	$P_{E\frac{1}{2}}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.882430	2.2904	2 290400	26.5853	26.58526	—	—	—
0.002459	78.5605	0.885358	—	2.292493	—	26.71801	—	80.59	—
0.003613	78.8237	0 886732	—	2.293583	—	26.78181	—	81.00	—
0.004224	78.9630	0.887460	—	2.294267	—	26.81696	—	81.45	—
0.033460	85.6290	0.92237	2.3344	2.321350	28.5813	28.38750	86.25	80.45	5.38
0.075530	95.2220	0.97237	2.3918		31.0279		85.41	—	4.54

(Mittelwert P_E 80.87) $P_{A+O}^{\infty} = 4.96$ $\mu = 0.48$

Kapitel IV.

Tautomerie-Erscheinungen im System des Triphenylmethans und des Toluols.

Triphenyl-methyl-magnesiumchlorid und Benzaldehyd.

In einen gut getrockneten und mit Stickstoff gefüllten, mit Rückflußkühler versehenen Kolben gibt man 10 g Triphenyl-chlormethan in aetherischer Lösung und 2½ g aktiviertes Magnesium. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach einer halben Stunde wird sie durch 1½-stündiges Kochen auf dem Wasserbad vervollständigt. Es ist zweckmäßig, gelegentlich den Kolben umzuschütteln, da das in Aether unlösliche Triphenyl-methyl-magnesiumchlorid sonst das restliche Magnesium an der Berührung mit der Flüssigkeit hindert.

Auf das Reaktionsprodukt ließ man 5 g Benzaldehyd einwirken. Die braunrote Farbe schlug dabei nach gelb um. Der im üblichen Gange der Aufarbeitung erhaltene ölige Rückstand wurde mit etwas Methylalkohol im Eisschrank stehen gelassen. Es kristallisiert zuerst etwas Triphenyl-carbinol aus, dann ein Körper, der aus Xylol, dann aus Benzol umkristallisiert, bei 220° schmolz und nach Ausweis der Mischprobe mit Tetraphenyl-aethylen identisch war.

Triphenyl-methyl-magnesiumchlorid und Benzoylchlorid.

Die aus 10 g Triphenyl-chlormethan wie oben hergestellte Magnesiumverbindung wurde mit 5 g Benzoylchlorid umgesetzt. Der Aetherrückstand ergab beim Anreiben mit Methylalkohol Kristalle, die aus Essigester umkristallisiert und durch Mischprobe (180°) als β-Benzpinakolin identifiziert wurden. Ausbeute: 2,5 g.

Einige Umsetzungen mit Triphenyl-methylnatrium.

Die verwandten Lösungen von Triphenyl-methylnatrium wurden nach Schlenk und Marcus[55]) aus Triphenyl-chlormethan und 1%igem Natriumamalgam hergestellt.

Triphenyl-methylnatrium und Zimmtaldehyd.

Triphenyl-methylnatrium aus 9 g Triphenyl-chlormethan wurde mit 4 g Zimmtaldehyd umgesetzt. Die aetherische Lösung wurde in Wasser gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Soda entsäuert, der Aether abgedampft. Der Rückstand schmolz nach dem Erkalten bei 91° und wurde durch Mischprobe und Analyse als Triphenylmethan erwiesen.

4,930 mg Subst.: 16,97 mg CO_2 2,95 mg H_2O — 0,220; 0,208 mg Subst.: 2,740; 2,130 mg Campher = 13,5°; 16,8°.

$C_{19}H_{16}$	Ber.	C 93,5	H 6,5	Molgew. 244.
	Gef.	C 92,8	H 6,6	Molgew. 238; 232.

Triphenyl-methylnatrium und Anisaldehyd.

Triphenyl-methylnatrium aus 4,5 g Triphenyl-chlormethan wurde mit 2½ g Anisaldehyd in der angegebenen Weise umgesetzt. Der wie üblich erhaltene Rückstand war ein zähes Oel, das mit Alkohol und etwas Aceton im Eisschrank stehen gelassen wurde. Die Kristalle vom Schmp. 92° erwiesen sich durch Mischprobe als Triphenylmethan.

Triphenyl-methylnatrium und m-Chlor-benzaldehyd.

Triphenyl-methylnatrium aus 4,5 g Triphenyl-chlormethan wurde mit 2,5 g m-Chlorbenzaldehyd in der üblichen Weise umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab wieder Triphenylmethan.

[55]) Schlenk und Marcus, B. 47 1664 (1914).

Triphenyl-methylnatrium und m-Chlor-benzoylchlorid.

20 g m-Chlor-benzoesäure wurden mit 50 g Thionylchlorid 4 Std. auf dem Wasserbad gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Kp_{10} 99°. Ausbeute: 15 g.

Triphenyl-methylnatrium aus 4,5 g Triphenyl-chlormethan wurde mit 3 g m-Chlor-benzoylchlorid in der angegebenen Weise umgesetzt. Der Aetherrückstand kristallisierte beim Anreiben mit Eisessig und wurde aus Benzol umkristallisiert. Prismen vom Schmp. 143—144°.

3,478 mg Subst.: 0,311 mg Chlor — 5,100 mg Subst.: 15,220 mg CO_2, 2,32 mg H_2O.

$C_{26}H_{19}OCl$	Ber.	C 81,7	H 5,0	Cl 8,9
	Gef.	C 81,4	H 5,1	Cl 9,2.

Benzyl-magnesiumchlorid und Formaldehyd.

Eine Grignard-Lösung aus 75 g Benzylchlorid und 15 g Magnesium wurde in eine dreifach tubulierte Wulff'sche Flasche eingegossen, die auf der einen Seite einen Rückflußkühler, in der Mitte einen Rührer und auf der anderen Seite ein weites Gaseinleitungsrohr trug. Durch das Rohr wurde bei lebhaftem Rühren in einem N_2-Strom 15 g Formaldehyd eingeleitet, der durch Depolymerisation von Paraformaldehyd entwickelt wurde. Nach 12-stündigem Stehen wurde wie üblich aufgearbeitet. Der ölige Aetherrückstand konnte durch Vakuum-Destillation in zwei Fraktionen zerlegt werden.

1. $Kp._{25}$ 115°, farblose Flüssigkeit, die den gesuchten Alkohol darstellte,

2. $Kp._{25}$ 140°, Oel, das bald kristallisierte und nach Schmp. (50°) und Mischprobe Dibenzyl war.

Phenyl-urethan des Carbinols: 2 g Carbinol wurden mit 2 g Phenyl-isocyanat 2 Std. auf 180° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt. Es wurde mehrere Male aus wenig Methylalkohol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 73°.

Phenyl-urethan des Phenyl-aethyl-alkohols.

3 g Phenyl-aethyl-alkohol wurden mit 3 g Phenyl-isocyanat 2 Std. auf 170° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Produkt. Aus wenig Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 80—81°. Die Mischprobe mit obigem Phenyl-urethan schmolz unscharf bei 60—75°.

o-Methyl-benzylalkohol.

Eine Grignard-Lösung aus 50 g o-Jodtoluol und 6 g Magnesium wurde, wie oben beschrieben, in einer Wulff'schen Flasche mit 20 g

Formaldehyd umgesetzt. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Farblose Flüssigkeit am $Kp._{24}$ 124°.

Phenyl-urethan: 5 g der erhaltenen Flüssigkeit werden mit 5 g Phenyl-isocyanat 2 Std. auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand. Aus wenig Methylalkohol umkristallisiert, Schmp. 73°. Die Mischprobe erwies die Identität mit dem Phenylurethan des aus Benzyl-magnesiumchlorid erhaltenen Produktes.

Fluoren-natrium und p-Methyl-benzoesäure-aethylester.

p-Methyl-benzoesäure-aethylester: 50 g p-Methyl-benzoesäure wurden mit 125 ccm abs. Alkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure 4 Std. am Rückfluß gekocht. Sodann wurde der Alkohol so weit wie möglich am Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit Sodalösung neutralisiert und ausgeaethert. $Kp._{18}$ 127—128°, Ausbeute: 40 g.

In ein Gemisch von 38 g Ester und 25 g Fluoren wurden 3,5 g feiner Natriumdraht hineingepreßt. Die Reaktion setzte erst ein, als kurze Zeit auf 100° erwärmt wurde und führte zu einer bräunlichen zähen Masse. Nach 2 Tagen wurde mit einem Gemisch von 200 ccm Wasser und 150 ccm Benzin aufgenommen und die wässrige Schicht, aus der mit Kohlendioxyd auch nach dem Abstumpfen des Alkalis nichts zu gewinnen war, mit Eisessig angesäuert. Aus 50%iger Essigsäure glitzernde Prismen vom Schmp. 178°, die durch Mischprobe als p-Methylbenzoesäure erwiesen wurden.

Anhang.

Ueber die angeblichen Isomerieen bei cyclischen Oxalsäureestern.

Oxalsäure-aethylenester (XIV).

28 g Oxalsäure-dimethylester[56]) erwärmt man mit 14 g Aethylenglykol auf 200° (Graphitbad) am Rückflußkühler, der von 80° heißem Wasser durchströmt wird. (Nach dem Verlassen des Kühlers passiert das Wasser ein U-Rohr, in dessen einen Schenkel ein Thermometer eingeführt ist, das die Kühlertemperatur kontrolliert.) Der abziehende Methylalkohol wird in einem langen Glasrohr abgekühlt und in einem Meßgefäß aufgefangen. Wenn 16 ccm abdestilliert sind, läßt man erkalten und reibt mit Oxalsäure-diaethylester an. Schmp. 142°. In analoger Weise werden 146 g Oxalsäure-diathylester und 92 g Glykol bei 200° miteinander reagieren gelassen, bis 52 ccm Alkohol abdestilliert sind. Dann wird der Rückstand mit Aceton zur Kristallisation gebracht und zweimal aus abs. trockenem Pyridin umkristallisiert. Ausbaute: gut. Schmp. 143°.

24 g Oxalylchlorid werden in 100 ccm Aether gelöst und 14 g Glykol allmählich zugegeben. Nach 12stündigem Stehen wird mit

[56]) Darstellung nach Rising und Stieglitz, Am. Soc. **40**, 726 (1918).

etwa 30 ccm Aceton verdünnt und abgesaugt. Ausbeute: 13 g. Aus Oxalsäure-diaethylester (10 g Rohprodukt geben aus 100 g Lösungsmittel 7 g reine Substanz) oder wasserfreiem Pyridin erhält man farblose kleine Prismen, die nach dem Absaugen mit Alkohol oder Aether nachgewaschen werden und bei 143° schmelzen. Vakuum-Destillation ist von teilweiser Zersetzung begleitet, liefert aber als kristallisiertes Produkt nur Ausgangsmaterial zurück.

0,1747 g Substanz lieferten nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Fällen als Calciumoxalat und Behandlung des isolierten Niederschlages mit Schwefelsäure 0,2027 g $CaSO_4$, während sich für $HC_4H_4O_4$ 0,2080 $CaSO_4$ berechnen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Privatdozent Dr. E. Bergmann, unter dessen Leitung und mit dessen dauernder freundlicher Unterstützung vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Lebenslauf.

Ich, Hans Anton Abraham Wolff, bin am 1. Dezember 1906 als Sohn des Bankiers Jakob Wolff und seiner Frau Martha geb. Loewenthal in Frankfurt a. M. geboren.

Von 1913 bis 1919 besuchte ich die Hirsch-Realschule in Frankfurt a. M., von 1919 bis 1925 das Realgymnasium Musterschule, ebenfalls in Frankfurt a. M., wo ich meine Reifeprüfung bestanden habe.

Im Jahre 1925 bis 1926 studierte ich zunächst an den Hochschulen zu Bern und Frankfurt a. M. Philosophie und dann an der Universität zu Freiburg i. Br. (1926—1927) und im Ersten Chemischen Institut der Universität Berlin (1927—1931) Chemie. Am 13. Februar 1928 legte ich in Berlin das erste Verbandsexamen ab, am 25. Januar 1929 das zweite und am 8. Juli 1930 die Prüfung in physikalischer Chemie.

Vorliegende Promotionsarbeit wurde von mir im Laboratorium von Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk am Chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin unter Leitung des Privatdozenten Dr. E. Bergmann ausgeführt.